METHOD FOR PRODUCING OPTICALT RANSMISSION BODY CONSISTING OF SYNTHETIC RESIN

Publication number: JP61130904 Publication date: 1986-06-18

Inventor: OTS

OTSUKA YASUJI; KOIKE YASUHIRO; MAEDA KOICHI;

TAKIGAWA AKIO; AOKI YUICHI; TAGO IKUO; YOSHIDA

MOTOAKI

Applicant:

NIPPON SHEET GLASS CO LTD; OTSUKA YASUJI

Classification:

- international: C08F2/02; G02B3/00; G02B6/00; C08F2/02; G02B3/00;

G02B6/00; (IPC1-7): C08F2/02; G02B6/00; G02B6/18

- european:

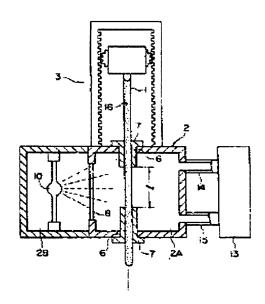
Application number: JP19840252880 19841130 Priority number(s): JP19840252880 19841130

Report a data error here

Abstract of **JP61130904**

PURPOSE:To obtain a uniform refractive index distribution over the entire part of a diameter by filling a monomer mixture composed of plural kinds having different polymer refractive indices and reactivity ratios into a prescribed vessel, heating the mixture to a specific temp, and polymerizing the mixture from the outside layer thereof toward the inside in the vessel. CONSTITUTION: The monomer mixture composed of such plural kinds as to attain >=1.1 or <=1/1.1 value of the formula when the reactivity ratio of an optional monomer Mi with respect to a monomer Mj in plural kinds of monomers having the different polymer refractive indices is designated as Rij, the reactivity ratijo of the monomer Mj with respect to the monomer Mi as Rji and themixing molar ratio of the monomers Mi and Mj as (Mi/Mj)m is filled into a polymerizing tube 1 and the temp. to be applied to the tube 1 is made >=50 deg.C, more preferably <=150 deg.C. The heating is progressively executed from one end of the tube 1. The copolymer contg. much monmer having the high monomer reactivity ratio is formed from near the inside wall of the tube 1 when the temp. of the polymerization system is increased by which the formation of the uniform refractive index gradient from the periphery toward the center of the tube is made possible. The copolymer is further thermally stretched and is made into a fiber, by which the optical near parabolic fiber having large NA is obted.

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m+/}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m+Rji}}$$



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

印特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 130904

Mint Cl.

維別記号

庁内整理番号

昭和61年(1986)6月18日 43公開

G 02 B C 08 F G 02 B 6/00 2/02 6/18 U-7370-2H 7102-4J 7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

会発明の名称

合成樹脂光伝送体を製造する方法

创特 昭59-252880 驅

治

@出 昭59(1984)11月30日

砂発 眀 者 ⑦発 眀 者 仍発 眀 者 大 塚 保 小 妝

東京都杉並区高井戸東3-23-13

前 Ħ

博 康 浩

東京都目黑区中根2-15-24 西宮市仁川町2-2-1-405

砂発 明 沯 淹 Ш 笡 雄

西宫市仁川町2-2-1-202

仍発 眀 害 木 眀 者 Œ 7

裕 音 良 西宮市段上町6-18-11 西宮市段上町6-18-11

砂発 眀 者 吉 田 元 昭

砂出 人 日本板硝子株式会社 川西市温山台2-44-9

犯出 庭 人 大塚 保 治 大阪市東区道修町4丁目8番地 東京都杉並区高井戸東3-23-13

砂代 理 人 弁理士 大野 精市

/ 発明の名称

合成樹脂光伝送体を製造する方法

2 符許請求の範囲

① 重合体屈折率の異なる複数種の単量体において 任意の単量体 Mi の単量体 Mi に対する反応性比 を Rij、単量体 Njの単量体 Ni に対する反応性比 を Rjiとし、単量体 Mi と Nj の混合モル比を (Ni/Nj)mとすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})m+/}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})m+\text{Rji}}$$

の位が / ./ 以上であるか又は /// ./ 以下になる ような複数限の単量体混合物を所定の容器に充填 し、前記容器を40℃ 以上に加熱することにより・ 容器中の混合物の外層から内部に向けて重合反応 を進めることを特徴とする合成樹脂光伝送体を製 澄する方法。

- (2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、使 用する容器として単量体混合物の中で最も単景体 反応性比の高い、すなわち単量体促合物の最も外 層において多く重合する単量体 Mk の重合体と同 一又は親和性の良いものとすることを特徴とする 合成樹脂光伝送体の製造方法。
- 特許請求の範囲第1項記載の方法において、加 兼は前記容器の一端側から厳進的に行なうことを 特徴とする合成樹脂光伝送体の製造方法。

3. 発明の静細な説明

(発明の技術分野)

本発明は合成朝間の屈折率分布型光伝送体を製 逸する方法に関する。

(発明の技術的背景)

屈折率分布型光伝送体は周知のように光軸と直 交する方向に中心から周辺に向けて屈折率が次第 に変化する分布をもつ透明体から成り、ロッド状 のレンズ、光伝送ファイバ等として広く使用され ている。

上記の自己集束性光伝送体は、中心軸上の屈折

事を No, A を定数として中心軸から X の距離における屈折率 N が

の式で安わされる分布をもつ。

そして定数 A が正のとき上配伝送体は凸レンズ 作用を有し、 A が魚の場合には凹レンズ作用を有 する。

また中心近傍において(1) 式の A > 0 の囲折率分布を有し、それよりも外周側において次第に外側に向けて屈折率が増加しているような分布をもつ屈折率分布型光伝送体も掻寒されている。

(従来技術の説明)

このような屈折率分布型の光伝送体を合成樹脂で製造する代表的な方法として、重合体屈折率と単量体反応性比が互いに異なる複数の単量体の混合物を所定の容器に充填し、容器の外側から光を照射して容器の混合物の外層より徐々に重合反応を進めて単量体ユニットの共重合体分布すなわち屈折率分布を形成させる方法がある。

以下に従来技術を群しく説明する。

ここで

$$\frac{\text{Rij}\left(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}+/}}{\left(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}}+\text{Rji}} = Q$$
 (5)

とおくと、 Q > / であれば常に下配(6)式が成立する。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_p > (\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_m$$
 (6

すなわち生成する共重合体中の Mi 成分の含有比 は単量体混合物中の Mi の混合比よりも常に高く なるが Q ≥ 1.1 であることが好ましい。

重合時間とともに残存している単量体混合物中の Niの混合比は次第に減少し、逆に Mjの混合比は次 類に増加する。したがって 重合初期に生成する共 重合体中の Mi 成分の含有比は高いが、重合時間 と共にその時点で生成する共重合体の Mi 成分の 含有比は減少する。逆に生成する共重合体中のMj 成分の含有比は重合の進行と共に次第に増加する。 このようにして得られる共重合体は組成の異なる まず単量体混合物を光透過性の成形型に充填する。単量体混合物中の単量体相互の間の反応性比の関係は次の様になる。

一般に多元共富合反応において下記生長反応

の速度定数をKijとすれば、任意の単量体 Ki の 単量体 Ki に対する反応性比 Rijは

と定義される。同様に単量体 Mi に対する単量体 Mjの反応性比 Rjiは

と定義される。 X 元共重合には X (X ー /)個の反応 性比がある。 また単量体 MiとMj の混合比を (N 1 / Mj) 回とすると、このとき生成する共重合 体の単量体成分組成比 (M 1 / Mj) p は下配(4) 式で表 わされることが知られている。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{p} = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m} = \frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+1}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+1}}$$
(4)

共重合体の混合物である。

またQ</(好ましくはQ≤ 0.9)であれば常に

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) p < (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) m$$
 (7)

となるから、Q>/の場合とは逆に、共転合体中の Mi 成分の含有比は単量体混合物中の Mi の混合比よりも常に小さくなる。

Q-/であれば

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{p} = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{\text{II}}$$
 (8)

となり、単量体混合比と等しい組成を持った共建合体が生成し、共重合体は組成分布を示さない。 従って前記(5) 式における Q が / 以外の数 (好ましくは Q ≤ 0.9) であって、この様な単量体混合物を透明管内に充填して外側から光を照射するとき、外側から中心動方向に向けて重合が進行すれば反応性比の大きい単量体ほど外側へ偏った単量体組成分布が形成される。

例えば単量体混合物が単量体 $M_1,M_2\cdots M_X$ の X種の単量体より成っており、 $/ \le 1 \le j \le X$ である

特開昭61~130904(3)

ような1 および了を選んだ時に前記(5)式におけるQが / よりも大きい数であれば共重合体中における N1 成分の量が最大または僅大である部分は 、 NJ成分の量が最大または僅大である部分よりも先に重合した部分にある。 すなわちこの場合に共産合体の組成分布を外側から中心方向に向けて調べた場合には、N1 成分がまず最大または種大値に進し次に N2 成分、N3 成分・・・と、 順に極大値が見られて、中心において N× 成分が極大値をとることになる。

従って単量体 N_1 , N_2 ・・· N_X の 量合体 P_1 , P_2 ・・· P_X の 屈折率 N_1 , N_2 ・・· N_X が 異なっていれば 半色 方向 に何らかの 屈折率 分布が 得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら系内の温度が富温又は低温であり、 光を照射することだけにより、二成分系において 前記(1)式の屈折率分布を有する合成樹脂光伝送体 を得ようとすると、その中心軸近くのみが(1)式の 屈折率分布を持っていて、周辺部に行くにつれて、 屈折率の勾配は緩やかとなってしまう。

ここで上記の屈折率分布が形成される機構について説明する。

(従来の問題点を解決する手段)

上記問題点を解決する本発明の要旨は、重合体 屈折率の異なる複数程の単量体において任意の単 量体 Mi の単量体 Mi に対する反応性比を Rij 単 量体 Mj の単量体 Mi に対する反応性比を Rjiと し、単量体 Mi と Mj の混合モル比を(Mi/Nj)m

しかし、最初のうちは、テジカルは反応系中を 容易に拡散し得るから、系全体で反応が進行し、 系の粘度は一様に増大する。粘度が増大するにつ れてラジカルの拡散は遅くなり、ラジカルは内壁 近くで成長して高分子量の共量合体となる。共量 合体層は時間と共に厚くなり速に中心部まで固化 するようになる。

とすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Ni}}{\text{Mj}})_{\text{m}} + \prime}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_{\text{m}} + \text{Rji}}$$

大学 (A. 1987) (1985) (1985) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986) (1986)

特開昭 61-130904 (4)

徳のない 均一な 屈折率分布 食合体を得ることがで きる。

本発明を実施するに当り、光照射は行なった方が好ましいが、無重合単独だけでも径全体に一様な屈折率分布を有する合成樹脂光伝送体を製造することができる。

本発明で使用する単量体としては、本発明者らの先行出顧特別的 50-1/723、特別的 55-53920、特別的 58-1/954、特別的 58-7/956 に列挙した単量体群を使用することができ、これら単量体の使用により 凸レンズ作用を有

マーとなる単量体を kl1, 高屈折字ポリマーとなる 単量体を kl2としてある。

これらの組合せの中から選んだ4種の単量体の組み合わせについて、その単量体反応性比、重合体の屈折率、上記Qの値が / ・/ 以上または/ //・/ 以下になるような混合比の範囲を例示すると第 / 表の遊りである。

(発明の効果)

二成分系において重合系の温度を¥0°C以るる系の温度を¥0°C以るる系の温度を¥0°C以るる系の温度を¥0°C以るるの効果が大きなの効果が大きなの効果が大きなのの気度をからの反応を対して、共重合体ラックの数数付近かの関となる。更はないないのでは、その時によるののでは、その時には時間と共にもありまする。とは異なりのでは、ないのではないのでは、ないのではないのでは、ないのではないでは、ないのではないではないでは、ないのではないでは、ないでは、ないではないではないではないではないではないではないではないではないで

する自己集取性光伝送体を製造することができる。 一例として、二成分系単量体型混合物を用いて本発明を実施する。M1としてメタクリル酸メチル・メタクリル酸ステルルはアロエチルなどのチタクリル酸エチレンスはこれのの大きを酸ビニル・アクリルを息香酸ビニル・変化ののでは、カーナフトエ酸ビニル・変化により、大きなアークロルを息香酸ビニル・アクリロニトリル・ベンタクロルスチレン又はこれらの混合物。

M1としてアクリル酸メチル・アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルまたはこれらと上記のメタクリル酸エステルの混合物。M2として上記の芳香族カルボン酸ビニル・スチレン又はこれらの混合物。

K1としてメタクリル酸メチル・メタクリロニ い。 K2としてαーメチルスチレン。

上記のK1-K2の組み合わせの例は低屈折率ポリ

本	使用できる現会セル比の範囲、 () 対は経ましい報用		X4545 () 0~43)	A MIN (4-03)				****	Page / Court / Page		13-11日8月		
# \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	東合体の配布	24919	1.5775	61657	1.52	27697	163	2147	6657	7.463	1.577.5	1,4723	1.5775
本 前 存 スタクリを製えやす スタクリを製えたす スククリの製工やマ スクタリの製工やマ スクタリを取りたフ スクタリを取りたフ スクタリを取りたフ スクターを スクター スクターを スクターを スクターを スクターを スクター スクターを スクター スクターを スクター スクターを スクター スクターを スクター スクター スクター スクター スクター スクター スクター スクター	r1 * tttr	7.53	0400	1381	0010	04	\$ 6.0	1 433	E/00	971	8/0	5 # E	400
E E E E E E E E E E E E E E E E E E E	斯	M1 メラクリル酸メラル	安息を設けるみ	メタクリル酸メナル	799na19A	メラクリル酸メチル	4749muX462	メカクリル酸トリアロロエチル	0ークロル安息等機ビニル	メタクリル酸ホーブチル	安島養養ビニル	アタリル酸メチル	Ma 安倉書頭ビェル

-28-

40
r
ç
*
•
#

	##	TIRRETE	教会体の配路等	新聞できる仮合をみれの問題 内ははなずし、他間
ĸл	を でんしゅ	4047	647	
Ka	ヤココム菌でもチャン	/45/	1.5706	小田間(2~4)
Į,	K1 XFFGFBFF	050	1,4917	
χĩ	メニンと最もりもをと	111	70157	会集団(1~41)
χı	事業 ビニル	47	1.47	
χE	安息を観ビュル	1.3	1.5775	会報酬(10~41)
1	ペチン型マルクチン 『月	050	21687	1.41 BT
ЯЕ	ローメチルスチレン	9/6	1.59	X47.54以上
X1	xeb gum by A	433	887	上四9/7
N.B	ローノチルスチレン	4/2	439	X12.59 BL
Ţ,	アシリル酸メチル	4/4	14917	ロコを以下
Ka	スチレン	988	157	Xttasour

を有し一個を閉じた重合管に満たし第/図に示す 装置によって光共重合する。

重合管!は隔室はを上下方向に貫いて設置され、 駅動機構まによって自転しつつ上下方向に一定選 度で移動する。福宝4の天井壁及び底壁には黄波 孔もが設けられてありこれらには内径を重合管! の外径とほぼ一致させたガイドチューブブ、1が 設置されており、このガイドチェーブク、2内を 重合管でが移動する。ガイドチューブの協宝内の 突出長さを調整することにより重合管/に対する 光照射範囲を重合管長さ方向一定長 8 に限定する 役目を果だす。隔盆2の内部は透光窓まを有する 隔壁によって恒温室 ZAと光源収容室 ZBとに仕切 られており、位温室 JAを賞遊移動する重合管 / K 対し、光源収容室内の光減ランプ / O からの光 束が透光窓を通して限封されるようになってい る。位温宝 JAの一方の何壁にはエアコン装度 / 3 が送気管 / 4 と吸気管 / 3 とを介して接続さ れており、位温宝 JA 内から吸気管/よで回収さ れた後エアコン装置!まで一定温度に制御された

周辺から一様な屈折率勾配となる共重合体層が時間と共に中心まで形成されて行くので、二成分系においても屈折率分布が全体的に一様な合成樹脂 光伝送体を製造することが可能となる。

そして征全体に一様な屈折率分布が形成される 為関口数 NA も大きくなる。これを更に無矩伸し てファイバー化すると NA の大きい光集束性光学 繊維を得ることができる。

更に三成分以上の系においても、本発明を適用すれば同様な効果が得られるので、例えば従来法では系全体に一様な屈折率分布が得られない組成においても一様な屈折率分布を形成させることが可能となる。 言い換えれば本発明方法によれば組成以外の方法で屈折率分布をコントロールすることができ、それだけ組成の選択範囲が拡大する。

〔発明の実施例〕

まず、所定量の単量体 M1, M2, M3・・・・を混合 しこれに所定量の並合開始刻(例えば過酸化ペン ソイル (BPO)、ペンソインメチルエーデルなど) を溶解し、これを所定の内径(たとえば約 2.9 mm)

気体が送気管 / 4 を返じて恒温室 2 A 内に送り込まれ、これにより光照射範囲において重合管 / を取り囲む雰囲気が常時 4 0 で以上の一定温度に保持される。

上記装置において重合管 / は恒海玄 2Aを通して上方から下方に向けて一定速度で送られ、これにより管 / 内の単量体混合物は下端から漸温的に加熱および光照射を受ける。共量合は重合管 / の底部よりおこる。

重合によって体験が収縮するが、重合管の上部にある重合していない部分から単量体混合物が常に供給されるので重合体内部に空隙が生じるこ分ははない。重合管/の移動とともに重合するの分量などは合物がすべて関化する。加熱および照射開始しての場合が、の時間後に重合管ダウルの単量はより取り外し、たとえばよりでによる時間加熱して残存単量体をできるだけ重合させておく。

ついで、共重合体ロッドを取り出す。ロッドは**両** 遊の部分を除き、ロッド全体に亘って屈折率分布

定数Aは一定値を示す。

上記実施例では加熱と光限射を併用しているが 光級ランプ / 0 Kよる重合管 4 への光照射を省略 して加熱のみでもよい。

次に本発明の鉄鉄例について説明する。 実施 (鉄数例/)

・ 実施 (鉄袋 例 2)

AMMR, VPACを単対 / の を 比で混合し、 重合開始 別として 0.5 まための BPOを 溶解し、 これを 内径 7 種のパイレックスガラス重合管 に 満たした。 今回は 常外線照射を 行なわず、 熱重合のみによって 共重合させた。 恒温室 2A内の 温度は 60℃、 重合時間は 20時間 その他の条件は 経験例 / と 同様である。

得られた合成樹脂光伝遊体の屈折率分布を第4 図に示す。系内の温度を60℃にすることにより、 (1) 式に相当する屈折率分布を有する領域を拡大することができた。ただし、ペイレックスガラスでき は単量体皮応性比の高いMMAと親和性が悪いため、 管内で折出した MMAを多く合む共型合体がなな かま合管中に折出せず、ある程度集合した上で折 出するため、周辺の屈折率が上昇するので屈折率 差は小さくなった。

実施 (試験例3)

MMA, VPAC を 8 対 / の 型 比で混合し、 図合開 始剤として 0.5 mt % の BPO を 溶解し、 これを内径 メタクリル酸ペテル
単量体としてMMA(デール・リール)、

VPAC(フェニル酢酸ビニル)を 5 対 / の
・
で混合し、これに重合関始剤として 0.5 Wt % の

BPOを浴解し、これを内径 5.3 無を有し一端を閉じたアクリル個脂(PMMA)の透明重合管 / に満たし、第 / 図に示す装置によって系内の温度を三種

関度をて光共重合した。

遊光板の間隔は70mm、紫外朝ランブノ0から重合管ノまでの距離はノ0cm、重合管回転遊皮は 40rpm、ランプ上昇速度は0.3mm/ninとして恒温 選 JA内の温度を30℃、30℃、40℃一定の三種類 の場合において客動した。

三種類の温度条件によって得られた合成樹脂光 伝送体の屈折率分布を干砂膜機関により預定する と第3 図のようになる。ここで接触は中心軸の屈 折率からの屈折率差、機動は規格化された半径で ある。第3 図から明らかなように、系内の温度を あくするにつれて、(1)式に相当する一様な屈折率 分布を示す優壊がほぼを全体に広がることがわか る。

/ 4.3 mm のアクリル樹脂製の重合管に満たした。 今回も常外線照射を行なわず、熱重合のみによって共重合させた。包護室 2 A内の温度は 6 0 ℃、 を施 重合時間は 2 4 時間、その他の条件は試験例 / と

得ちれた合成樹脂光伝送体の屈折率分布を第3 図に示す。系内の湿度を60℃と高います。系内の湿度を60℃と高が事ることにより、径全体に①式に相当する屈折率を分布を得ることができた。しかも単量体反応性比の高いMMAと同一材質の重合管を使用したので、MMAと同一材質の重合管をは調和性が悪いペイレ製和性が良いため内壁上には調和性が悪の低いれば、カスガラス管の場合に比べて観ではないのの屈折率が低下したので、共享体が析出し、周辺の屈折率が低下したので、質が事業が大きくなった。従って関ロ数 NA は0.22℃は前よりも高い値が得られた。

数面の餅巣な栽組

第/図は本発明を実施する複数の一例を示す故 断面図、第2図は第/図の装置で符られる母材ロッドを無延伸して屈折率分布型光学機能を成形す る工程を示す姿断面図、第2図、第4図、第5図 は本男明方法で得られた光伝送体における半医方向の屈折率分布状態の程々の例を示すグラフ、第 6回は従来方法による光伝送体の屈折率分布状態 を示すグラフである。

/・・・食合管 2・・・協宝 2A・・・低温宝

6・・・ 貫選孔 7・・・ ガイドチューブ

8・・・透光窓 10・・・光源ランプ

/3・・・エアコン装置 /4・・・送気管

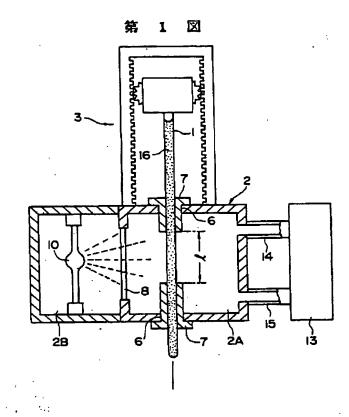
/ 5・・・吸 気管

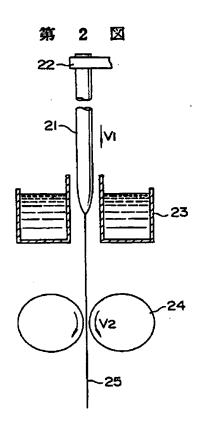
特許出額人 日本板硝子株式会社

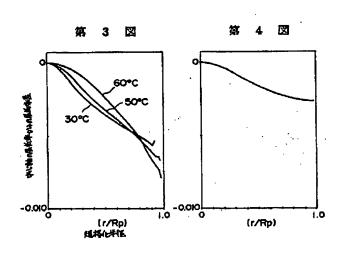
同 大塚保i

代理人 弁理士 大 野 精

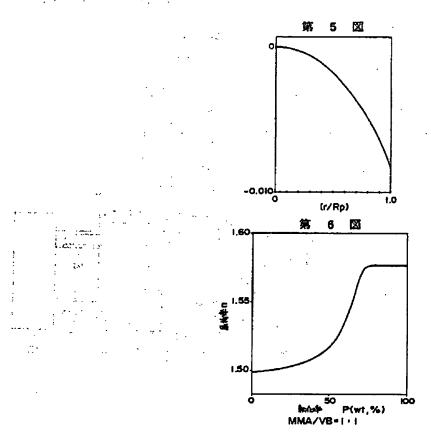








特開昭61-130904(8)



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.